

POLISHING LIQUID AND POLISHING METHOD FOR METAL

Patent number: JP2003188120
Publication date: 2003-07-04
Inventor: ONO YUTAKA; MASUDA KATSUYUKI; HANEHIRO
MASANOBU
Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- international: ***B24B37/00; B24B57/02; C09K3/14; H01L21/304;***
B24B37/00; B24B57/00; C09K3/14; H01L21/02; (IPC1-
7): H01L21/304; B24B37/00; B24B57/02; C09K3/14
- european:
Application number: JP20010383539 20011217
Priority number(s): JP20010383539 20011217

Report a data error here

Abstract of JP2003188120

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide polishing liquid for metal, which enables high-reliability buried pattern formation of a metal film by sufficiently increasing the polishing speed while keeping the etching speed low, and thus suppressing erosion and dishing of a metal surface.

SOLUTION: The polishing liquid for metal is a compound which contains an oxidizer, a metal oxide dissolver, metal anticorrosives, and water, at least one kind of metal anticorrosives having an imidazole skeleton.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-188120

(P2003-188120A)

(43) 公開日 平成15年7月4日(2003.7.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)	
H 0 1 L -21/304	6 2 1	H 0 1 L 21/304	6 2 1 D	3 C 0 4 7
	6 2 2		6 2 2 A	3 C 0 5 8
			6 2 2 X	
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00		H
57/02		57/02		
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2001-383539(P2001-383539)

(22) 出願日 平成13年12月17日(2001.12.17)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 小野 裕

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

(72) 発明者 増田 克之

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

(72) 発明者 羽広 昌信

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属用研磨液及び研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 エッチング速度を低く保ちつつ、研磨速度を充分上昇させ、金属表面の腐食とディッシングの発生を抑制し、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液を提供する。

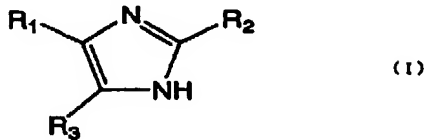
【解決手段】 酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤及び水を含有し、前記金属防食剤の少なくとも一種がイミダゾール骨格を有する化合物である金属用研磨液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤及び水を含む、前記金属防食剤の少なくとも一種がイミダゾール骨格を有する化合物である金属用研磨液。

【請求項2】 イミダゾール骨格を有する化合物、下記一般式(1)

【化1】



(式中、R1、R2及びR3は、それぞれ独立して水素原子、アミノ基、又はC1～C12のアルキル鎖を示す。ただし、R1、R2及びR3のすべてが水素原子である場合を除く)で表される化合物である請求項1記載の金属用研磨液。

【請求項3】 イミダゾール骨格を有する化合物が、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-(イソプロピル)イミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール又は2-エチル-4-メチルイミダゾールである請求項2記載の金属用研磨液。

【請求項4】 さらに、水溶性ポリマを含む請求項1～3記載の金属用研磨液。

【請求項5】 水溶性ポリマが、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル及びその塩、及びビニル系ポリマからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項4記載の金属用研磨液。

【請求項6】 金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、過硫酸塩及びオゾン水からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1～5記載の金属用研磨液。

【請求項7】 酸化金属溶解剤が、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1～6項記載の金属用研磨液。

【請求項8】 さらに、砥粒を含む請求項1～7記載の金属研磨液。

【請求項9】 金属防食剤が、トリアゾール化合物類から選ばれた少なくとも1種類の化合物と請求項2又は3記載のイミダゾール化合物との混合物である請求項1～8記載の金属研磨液。

【請求項10】 トリアゾール化合物類が、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール又は1-ヒドロキシベンゾトリアゾールである請求項9記載の金属用研磨液。

【請求項11】 研磨される金属膜が、銅、銅合金及び

銅又は銅合金の酸化物、タンタル化合物、チタン化合物、タングステン化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種である請求項1～10記載の金属用研磨液。

【請求項12】 研磨される金属膜が二種以上で、第一の膜が銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物であり、第二の膜がタンタル化合物、チタン化合物又はタングステン化合物である請求項1～10記載の金属用研磨液。

【請求項13】 二種以上の金属膜を連続して研磨する請求項12記載の金属用研磨液。

【請求項14】 研磨定盤の研磨布上に請求項1～13記載の金属用研磨液を供給しながら、金属膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって金属膜を研磨する研磨方法。

【請求項15】 研磨定盤の研磨布上に請求項1～13記載の一つの金属用研磨液を供給しながら、二種以上の金属膜を連続して研磨する請求項16記載の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体デバイスの配線工程に好適な金属用研磨液及びそれを用いた研磨法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路(LSI)の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨(CMP)法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻りに利用される技術である。この技術は、例えば米国特許No. 4944836号明細書に開示されている。近年、LSIを高性能化するために、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻りに用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号公報に開示されている。

【0003】金属のCMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤(プラテン)上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力(研磨圧力或いは研磨荷重)を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。CMPに用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなっており必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、金属防食剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッド

にあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌 (Journal of Electrochemical Society) の第138巻11号 (1991年発行) の3460~3464頁に開示されている。

【0004】CMPによる研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであると解釈できる。但し、凹部の金属膜表面の酸化層も溶解 (エッチング) されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまい、平坦化効果が損なわれることが懸念される。これを防ぐためにさらに金属防食剤が添加される。平坦化特性を維持するためには、酸化金属溶解剤と金属防食剤の効果のバランスを取ることが重要であり、凹部の金属膜表面の酸化層はあまりエッチングされず、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解されCMPによる研磨速度が大きいことが望ましい。

【0005】このように酸化金属溶解剤と金属防食剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、CMPによる研磨速度が向上すると共に、CMPされる金属層表面の損傷 (ダメージ) も低減される効果が得られる。

【0006】一方、配線の銅或いは銅合金等の下層には、層間絶縁膜中への銅拡散防止のためにバリア層として、タングステンや窒化タングステン及びタングステン合金やその他のタングステン化合物等が形成される。したがって、銅或いは銅合金を埋め込む配線部分以外では、露出したバリア層をCMPにより取り除く必要がある。しかし、これらのバリア層導体膜は、銅或いは銅合金に比べ硬度が高いために、銅または銅合金用の研磨材料の組み合わせでは十分なCMP速度が得られず、バリア層をCMPにより取り除く間に銅または銅合金等がエッチングされ配線厚さが低下するという問題が生じる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】請求項1~13記載の発明は、エッチング速度を低く保ちつつ、研磨速度を充分上昇させ、金属表面の腐食とディッシングの発生を抑制し、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液を提供するものである。

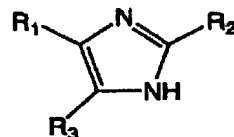
【0008】請求項14~15記載の発明は、エッチング速度を低く保ちつつ、研磨速度を充分上昇させ、金属表面の腐食とディッシングの発生を抑制し、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を生産性、作業性、歩留まり良く、行うことのできる金属の研磨方法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤及び水含有し、前記金属防食剤の少なくとも一種がイミダゾール骨格を有する化合物である金属用研磨液に関する。また、本発明は、イミダゾール骨格を有する化合物が、下記一般式 (1)

【0010】

【化2】



(1)

(式中、R1、R2及びR3は、それぞれ独立して水素原子、アミノ基、又はC1~C12のアルキル鎖を示す。ただし、R1、R2及びR3のすべてが水素原子である場合を除く) で表される化合物である前記の金属用研磨液に関する。また、本発明は、イミダゾール骨格を有する化合物が、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-(イソプロピル)イミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール又は2-エチル-4-メチルイミダゾールである前記の金属用研磨液に関する。

【0011】また、本発明は、さらに、水溶性ポリマを含む前記の金属用研磨液に関する。また、本発明は、水溶性ポリマが、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル及びその塩、及びビニル系ポリマからなる群より選ばれた少なくとも1種である前記の金属用研磨液に関する。また、本発明は、金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、過硫酸塩及びオゾン水からなる群より選ばれる少なくとも1種である前記の金属用研磨液に関する。また、本発明は、酸化金属溶解剤が、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸からなる群より選ばれる少なくとも1種である前記記載の金属用研磨液に関する。

【0012】また、本発明は、さらに、砥粒を含む前記の金属研磨液に関する。また、本発明は、金属防食剤が、トリアゾール化合物類から選ばれる少なくとも1種類の化合物と前記のイミダゾール化合物との混合物で前記の金属研磨液。また、本発明は、トリアゾール化合物類が、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール又は1-ヒドロキシベンゾトリアゾールである前記の金属用研磨液に関する。また、本発明は、研磨される金属膜が、銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物、タンタル化合物、チタン化合物、タングステン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種である前記の金属用研磨液に関する。また、本発明は、研磨される金属膜が二種以上で、第一の膜が銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物であり、第二の膜がタンタル化合物、チ

タン化合物又はングステン化合物である前記の金属用研磨液に関する。また、本発明は、二種以上の金属膜を連続して研磨する前記の金属用研磨液に関する。

【0013】また、本発明は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、金属膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって金属膜を研磨する研磨方法に関する。また、本発明は、研磨定盤の研磨布上に前記の一つの金属用研磨液を供給しながら、二種以上の金属膜を連続して研磨する前記の研磨方法に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】本発明の金属用研磨液は、主要構成成分として酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤及び水を含有してなり、前記金属防食剤の少なくとも一種がイミダゾール骨格を有する化合物である。

【0016】本発明における酸化剤としては、過酸化水素(H₂O₂)、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、過硫酸塩及びオゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。これらは1種類単独で、もしくは2種類以上組み合わせて用いることができる。基体が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないため、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基体が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

【0017】酸化剤の配合量は、金属用研磨液の総量に対して、0.1～50重量%とすることが好ましく、0.2～25重量%とすることがより好ましく、0.3～15重量%とすることが特に好ましい。配合量が0.1重量%未満では、金属の酸化が不十分でCMP速度が低くなる傾向があり、50重量%を超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

【0018】本発明における酸化金属溶解剤は、水溶性のものであれば特に制限はなく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等の有機酸、これらの有機酸エステル及びこれら有機酸のアモニウム塩等が例示できる。また塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、これら無機酸のアモニウム塩類、例えば過硫酸アモニウム、硝酸アモニウム、塩化アモニウム等、クロム酸等が挙げられる。これらの中で特に、効果的に研磨できるという点でギ酸、マロン

酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が金属膜のCMPに対して好適である。これらは1種類単独で、もしくは2種類以上組み合わせて用いることができる。酸化金属溶解剤成分の配合量は、金属用研磨液の総量に対して0.001～10重量%とすることが好ましく、0.01～8重量%とすることがより好ましく、0.02～5重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.001重量%以下になると研磨速度が極端に減少する傾向があり、10重量%を超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

【0019】本発明におけるイミダゾール骨格を有する化合物は、特に制限はなく、前記一般式(1)で表される化合物を挙げることができる。

【0020】イミダゾール骨格を有する化合物としては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-アミノイミダゾール等を例示することができる。これらは1種類単独で、もしくは2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0021】また、金属防食剤としてイミダゾール骨格を有する化合物とトリアゾール化合物類を併用することも可能である。トリアゾール化合物類としては、特に制限はないが、2-メルカプトベンゾチアゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2,3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾール、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールメチルエステル、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールブチルエステル、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールオクチルエステル、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、[1,2,3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル][1,2,4-トリアゾリル-1-メチル][2-エチルヘキシル]アミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸、3-アミノトリアゾール等を例示することができる。これらは1種類単独で、もしくは2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0022】本発明の金属防食剤の総配合量は、研磨液の総量に対して0.001～10重量%とすることが好ましく、0.01～8重量%とすることがより好ましく、0.02～5重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.001未満では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、10重量%を超えると研磨速度が

低くなってしまう傾向がある。

【0023】本発明の金属用研磨液は水溶性ポリマを含むことができる。水溶性ポリマとしては、例えば、アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カードラン及びプルラン等の多糖類；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ（ α -スチレンカルボン酸）、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマ等が挙げられる。但し、適用する基体が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基体がガラス基板等である場合はその限りではない。その中でもペクチン酸、寒天、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドン、それらのエステル及びそれらのアンモニウム塩が好ましい。

【0024】水溶性ポリマの配合量は、研磨液の総量に対して0～10重量%とすることが好ましく、0.01～8重量%とすることがより好ましく、0.02～5重量%とすることが特に好ましい。この配合量が10重量%を超えると研磨速度が低下する傾向がある。

【0025】水溶性ポリマの重量平均分子量（GPC測定、標準ポリスチレン換算）は500以上とすることが好ましく、1500以上とすることがより好ましく5000以上とすることが特に好ましい。重量平均分子量の上限は特に規定するものではないが、溶解性の観点から500万以下である。重量平均分子量が500未満では高い研磨速度が発現しない傾向にある。本発明では、重量平均分子量が500以上である少なくとも1種以上の水溶性ポリマを用いることが好ましい。

【0026】本発明の金属用研磨液には、上述した材料のほかにアルミナ、シリカ、セリア等の固体砥粒、界面活性剤、ピクトリアピュアブルー等の染料、フタロシアニングリーン等の顔料等の着色剤を0.01～1重量%、好ましくは0.1～0.8重量%程度含有させてもよい。

【0027】本発明を適用する金属膜としては、銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物、タンタル化合物（タンタル、窒化タンタル、タンタル合金等）、チタン化合物（チタン、窒化チタン、チタン合金等）、タングステン化合物（タングステン、窒化タングステン、タングステ

ン合金等）などを例示することができ、公知のスパッタ法、メッキ法により成膜できる。さらに、金属膜は、二種以上の上記金属を組み合わせた積層膜であってもよい。

【0028】本発明を適用する積層膜としては、上層（はじめに研磨される膜）が銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物であり、下層（続いて研磨される膜）がタンタル化合物（タンタル、窒化タンタル、タンタル合金等）、チタン化合物（チタン、窒化チタン、チタン合金等）、タングステン化合物（タングステン、窒化タングステン、タングステン合金等）であるものが例示できる。

【0029】本発明の金属用研磨液を用いることにより上記の二種以上の金属膜の積層膜を連続して研磨することができる（換言すれば、金属膜毎に研磨液を変更する手間が省ける）。

【0030】本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法である。研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。

【0031】研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましい。被研磨膜を有する半導体基板の研磨布への押し付け圧力が1～100kPaであることが好ましく、CMP速度のウエハ面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、5～50kPaであることがより好ましい。研磨している間、研磨布には金属用研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。研磨終了後の半導体基板は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

【0032】本発明金属用研磨液は、金属の研磨速度が充分に高く、且つエッチング速度が小さいため、生産性が高く、金属表面の腐食及びディッシングが小さいので、微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイス及び機器に好適である。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。実施例1～11および比較例1、2

（金属用研磨液作製方法）金属用研磨液は水に対してリンゴ酸0.15重量%、水溶性ポリマー0.15重量%、イミダゾール化合物0.2重量%、過酸化水素水9

重量%、必要に応じてベンゾトリアゾール0.2重量%、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール0.2重量%を添加して作成した。

【0034】(測定条件) エッチング速度は、攪拌した金属用研磨液(室温、25℃、攪拌600rpm)への浸漬前後のそれぞれの基体の膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

基体: 厚さ1500nmの銅金属を堆積したシリコン基

板

厚さ600nmのタングステン化合物を堆積したシリコン基板

実施例1~11及び比較例1~2のエッチング速度を表1に示した。

【0035】

【表1】

	防食剤	エッチング速度 (nm/min)	
		銅	タングステン
実施例1	2-メチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0.30	1.00
実施例2	2-エチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0.03	1.21
実施例3	2-(イソプロピル)イミダゾール ベンゾトリアゾール	0.19	1.24
実施例4	2-プロピルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0.13	1.51
実施例5	2-ブチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0.46	0.16
実施例6	4-メチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0.09	0.15
実施例7	2, 4-ジメチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0.19	0.37
実施例8	2-エチル-4-メチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0.20	0.86
実施例9	2-ブチルイミダゾール	—	0.33
実施例10	4-メチルイミダゾール	—	1.40
実施例11	2, 4-ジメチルイミダゾール	—	0.36
比較例1	ベンゾトリアゾール	2.50	10.00
比較例2	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2.50	2.00

【0036】実施例1~11は銅のエッチング速度がいずれの場合も0.5nm/min以下であり、比較例1~2と比べて大きく改善されている。一方タングステンにおいても比較例と比較して十分低い値であった。また、実施例1~11で銅、タングステンの研磨速度はそれぞれ100nm/min、20nm/min以上であり、十分に実用レベルであった。実施例12 水90重量%に対してリンゴ酸0.15重量%、水溶性ポリマー0.15重量%、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール0.3重量%、ベンゾトリアゾール0.14重量%、2, 4-ジメチルイミダゾール0.05重量%、過酸化水素水9重量%を添加して研磨液を作成したの研磨液を作成した。このときのエッチング速度は、銅では0.37nm/min、タングステンでは0.49nm/minであった。さらに二酸化シリコン中に深さ0.5~100μmの溝を形成して、公知の方法によってバリア層として厚さ50nmのタングステン層を形成し、その上

層に銅膜を1.0μm形成したシリコン基板を用い、基体表面全面で二酸化シリコンが露出するまで上記研磨液によって研磨を行った。研磨時間は3分であり、約350nm/min以上の研磨速度が得られたことになる。次に、触針式段差計で配線金属部幅100μm、絶縁膜部幅100μmが交互に並んだストライプ状パターン部の表面形状から、絶縁膜部に対する配線金属部の膜減り量を求めたところ50nmであり、十分実用的な値であった。

【0037】

【発明の効果】請求項1~13記載の金属用研磨液は、エッチング速度を低く保ちつつ、研磨速度を充分上昇させ、金属表面の腐食とディシングの発生を抑制し、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とするものである。

【0038】請求項14~15記載の研磨方法は、エッチング速度を低く保ちつつ、研磨速度を充分上昇させ、

金属表面の腐食とディッシングの発生を抑制し、信頼性の
高い金属膜の埋め込みパターン形成を生産性、作業性、

歩留まり良く、行うことのできるものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 C
			5 5 0 Z

Fターム (参考) 3C047 FF08 GG15
3C058 AA07 AC04 CB01 CB03 DA17